

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

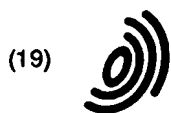
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 982 124 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(51) Int. Cl.⁷: **B41C 1/10**

(21) Anmeldenummer: 99116468.2

(22) Anmeldetag: 21.08.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erreichungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

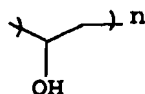
(30) Priorität: 24.08.1998 DE 19838315

(71) Anmelder: **BASF Drucksysteme GmbH**
70469 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:
• Telsner, Thomas, Dr.
69469 Weinheim (DE)
• Stebani, Uwe, Dr.
67592 Flörsheim-Dalsheim (DE)
• Sandlg, Hartmut, Dr.
67227 Frankenthal (DE)
• Tenslerowski, Klaus-Dieter
70469 Stuttgart-Feuerbach (DE)

(54) **Material für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung und Druckplatte damit**

(57) Ein Material für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung für den Hochdruck, bestehend aus Träger, vernetzbarer Schicht, gegebenenfalls mit Deckschicht und/oder Deckfolie, wobei die Schicht mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung, einen Polymerisations-Initiator sowie wenigstens ein polymeres Bindemittel enthält, das aus Polyvinylalkohol und/oder wenigstens einem Copolymeren mit einem wesentlichen Anteil der Struktureinheit

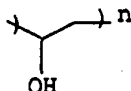


besteht, enthält einen Füllstoff mit einer Ceiling-Temperatur kleiner als 800 K, insbesondere kleiner als 600 K, z.B. Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Poly(ethylen)keton, Polyoxymethylen oder Poly(α -methylstyrol), insbesondere mit Kugel- oder Etwa-Kugelform mit einer größten Abmessung von ca. 5-10 μm . Das Material ist für lasergravierbare Hochdruckplatten sehr geeignet.

EP 0 982 124 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Material für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung, bestehend aus Träger, vernetzbarer Schicht, optional einer Deckschicht, optional einer Deckfolie, wobei die vernetzbare Schicht mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung und einen Polymerisations-Initiator sowie wenigstens ein polymeres Bindemittel enthält, das aus einem Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 50 - 99 % und/oder einem oder mehreren Copolymeren besteht, die in einem signifikanten Anteil die Struktureinheit



aufweisen.

[0002] Solche Materialien sind für Druckformen für den Hochdruck bekannt.

[0003] In WO 93/23252 ist ein Verfahren zur Laser-Gravur einer elastomeren Einschicht-Flexodruckplatte beschrieben, wobei eine mechanische, photochemische oder thermochemische Verstärkung des Einschicht-Materials und das Gravieren mit ausgewähltem Muster erfolgen soll zur Herstellung der fertig gravierten Flexodruckplatte. Das Einschicht-Material enthält dabei Verstärkungsmittel die mechanisch und/oder thermochemisch und/oder photochemisch wirken sollen. Derartige Verstärkungsmittel sind vorteilhaft für gummiartige Flexomaterialien zur Verbesserung der Gravur im Hinblick auf eine höhere Bildauflösung für den Verpackungsdruck. Als mechanische Verstärkungsmittel können dabei strahlungsabsorbierende Pigmente dienen, z.B. feinverteilte Metallpartikel wie Aluminium, Kupfer oder Zink, allein oder in Kombination mit Ruß, Graphit, Kupferchromit, Chromoxid, Kobalt-Chrom-Aluminium und anderen dunklen, anorganischen Pigmenten. Als weitere Verstärkungsmittel sind noch angegeben: Diverse Fasern, synthetische oder natürliche, z.B. Zellulose, Baumwolle, Zelluloseazetat, Viskose, Papier, Glaswolle, Nylon und Polyester. Derartige mechanische Verstärkungsmittel sind für vernetzbare PVA-Bindemittel für Hochdruckplatten nicht einsetzbar.

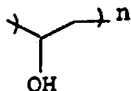
[0004] Durch den hohen Energieeintrag und seine Zuverlässigkeit ermöglicht der CO₂-Laser eine gute Material-Abtragsgeschwindigkeit beim Gravurvorgang.

[0005] Auch der Einsatz von Festkörper-Lasern, insbesondere von NeodymYAG-Lasern ist bekannt, mit dem Vorteil der 10-fach besseren Auflösung, da die Wellenlänge ca 1 μm beträgt, und dem Nachteil der geringeren Abtragsgeschwindigkeit durch die bei hoher Strahlbündelung geringere Leistung.

[0006] Mit der EP-A 767 406 ist ein IR-Laser Verfahren für die Ablation einer IR-empfindlichen Schicht zur Herstellung einer Maske zum bildmäßigen UV-Belichten einer Hochdruckplatte bekannt. Eine derartige Maskenherstellung unterscheidet sich prinzipiell von einer Gravur einer Druckplatte.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Material für die Gravur-Aufzeichnung für Hochdruck-Platten bereitzustellen, bei denen mittel kohärenter elektromagnetischer Strahlung Aufzeichnungen bzw. Druckprodukte mit hoher Auflösung in kurzer Zeit hergestellt werden können.

[0008] Die Aufgabe wird mit einem Material für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung, bestehend aus Träger, vernetzbarer Schicht, optional einer Deckschicht, optional einer Deckfolie, wobei die vernetzbare Schicht mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung und einen Polymerisations-Initiator sowie wenigstens ein polymeres Bindemittel enthält, das aus einem Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 50 bis 99 % und/oder einem oder mehreren Copolymeren besteht, die in einem signifikanten Anteil die Struktureinheit



aufweisen, erfindungsgemäß gelöst, wenn außerdem ein polymerer Füllstoff vorgesehen ist, der eine Ceiling-Temperatur von kleiner 800 K, insbesondere kleiner als 600 K, aufweist.

[0009] (Unter Ceiling-Temperatur versteht man die Temperatur, bei der die Depolymerisation eines Makromoleküls vom Kettenende her beginnt.)

[0010] Der besondere Vorteil der Verwendung des Füllstoffs mit vorgegebener Ceiling-Temperaturgrenze liegt darin, daß das Material für den Hochdruck überraschend gut verwendbar ist und sich die Gravurgeschwindigkeit signifikant

erhöhen läßt, ohne daß es zu Einbußen bei der Druckqualität kommt.

[0011] In weiterer Ausbildung kann der Füllstoff vernetzbar bzw. vernetzt oder unvernetzt sein, zweckmäßig kann der Füllstoff eines oder mehrerer der folgenden Polymere sein:

[0012] Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly(ethylen)keton, Polyoxymethylen (POM) Polytetrahydrofuran oder Poly(α -methylstyrol). Es ist überraschend vorteilhaft, wenn der Füllstoff in Partikelform, insbesondere in Kugelform oder Etwa-Kugelform vorliegt, wobei die größte Abmessung ca. 5-10 μ m beträgt.

[0013] In weiterer Ausführung kann der polymere Füllstoff mit einem Gewichtsprozentanteil von 1 bis 49,9 %, insbesondere von 2 bis 25 %, vorzugsweise von 5-15 %, bezogen auf den Feststoff der vernetzbaren Schicht B) verwendet werden.

[0014] Es ist auch überraschend vorteilhaft, wenn der polymere Füllstoff eine Ceiling-Temperatur von kleiner als 500 K aufweist und insbesondere aus Polymethylmethacrylat (PMMA) oder aus Polyoxymethylen (POM) besteht.

[0015] Die vernetzbare Schicht B) ist zweckmäßig vor der Gravur-Aufzeichnung photochemisch (aktinische Strahlung), thermisch oder mittels Elektronenstrahls vernetzbar.

[0016] Die vernetzbare Schicht B) kann auch mehrschichtig ausgebildet sein, wobei mindestens eine gravierbare Material-Schicht vorgesehen ist, die außer dem wenigstens einen polymeren Bindemittel B3) einen polymeren Füllstoff B4) mit einer Ceiling-Temperatur von kleiner als 800 K, insbesondere kleiner als 600 K enthält.

[0017] Zweckmäßig können in das erfindungsgemäße Material ein oder mehrere Zusatzstoffe, wie z.B. Farbstoffe, Stabilisatoren oder Weichmacher eingearbeitet sein.

[0018] Die kohärente elektromagnetische Strahlung zur Gravur-Aufzeichnung ist zweckmäßig Laser-Strahlung, insbesondere die Strahlung eines CO₂-Lasers. Durch gezielte Steuerung und Ausbildung des Laserstrahls ist es möglich, die Qualität der Hochdruck-Reliefs an die hochdruckspezifischen Druckanforderungen zur Verbesserung der Druckkennlinie im Rasterdruck angepaßt werden.

[0019] Es ist herstellungsmäßig für das Gravur-Material vorteilhaft, wenn der Füllstoff B4) in Form von vorvernetzten oder unvernetzten Polymerkügelchen mit Durchmessern im Bereich von ca. 5-10 μ m zum Bindemittel B3) zugegeben wird. Die Größe liegt vorzugsweise unterhalb der gewünschten Auflösung der feinen Reliefelemente des Druckreliefs. Mit dem erfindungsgemäßen Gravur-Material sind hochwertige Druckplatten mit folgenden Parametern herstellbar.

[0020] Eine Druckplatte mit einem erfindungsgemäßen Material und einer Lasergravur, hergestellt mittels eines CO₂-Lasers der Wellenlänge 10640 nm und einer Leistung von über 100 W bei einem Fokus-Durchmesser von ca. 15 μ m, ist dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Halbtouren-Gravur der Druckplatte die Zwischentiefen zwischen ca. 15 und ca. 50 μ m, insbesondere im Bereich von etwa 24 bis etwa 45 μ m liegen. Die damit hergestellten Druckprodukte erfüllen damit die höchsten Ansprüche der Drucktechnik. Eine Druckplatte mit einem erfindungsgemäßen Material ist gekennzeichnet durch einen Füllstoff, der als Partikel und/oder Kügelchen in der vernetzten Schicht B) enthalten ist.

[0021] Bindemittel für das Gravurmaterial sind Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 50-99 % und/oder Copolymere von Polyvinylalkohol mit der im Patentanspruch 1 erwähnten Struktureinheit. Die Herstellung und Verwendung solcher Polyvinylalkohole und/oder Copolymere sind in den Beispielen beschrieben. Es sind außerdem auch polymere Bindemittel vorteilhaft verwendbar, die mindestens eine reaktive Gruppe enthalten, die an einer chemischen Reaktion zur Vernetzung der Aufzeichnungsschicht teilnehmen kann. Ebenso geeignet sind reaktive Gruppen in der Seitenkette eines verzweigten Homo- oder Copolymers, oder auch nachträglich über eine polymeranaloge Modifizierung in das Polymer eingeführte reaktive Gruppen, wie z.B. beschrieben in EP-A 0079514, EP-A 0224164, oder EP-A 0059988, wobei die ersten beiden Schriften Bindemittel, ein Polyvinylalkohol-Derivat bzw. ein Polyakrylenoxid-Vinylester-Pfropfcopolymerisat mit Vinylalkohol- und Vinylester-Struktureinheiten beschreiben und die letzte Schrift als Photoinitiator eine Acylphosphinoxid-Verbindung für photopolymerisierbare Aufzeichnungsmassen beschreibt.

[0022] Bevorzugt sind Materialien aus den genannten Polymeren oder deren Mischungen, die vernetzt sind. Die Vernetzung kann durch eine chemische Reaktion, z.B. eine radikalische, ionische oder koordinative Polymerisation, eine Polykondensation oder Polyaddition, hervorgerufen werden. Die Vernetzungsreaktion kann photochemisch oder thermisch initiiert, gegebenenfalls auch mit Hilfe einer niedermolekularen Verbindung mit reaktiven Gruppen und/oder eines geeigneten Initiators, oder mittels Elektronenstrahls durchgeführt werden.

[0023] Die Herstellung des Materials für die Gravur-Aufzeichnung vor der Laser-Gravur kann nach einem der bekannten Herstellverfahren, wie z.B. Gießen einer Lösung der Polymeren und gegebenenfalls sonstigen Einsatzstoffen aus einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder durch Extrusion, erfolgen.

[0024] Die erfindungsgemäßen geeignetsten Füllstoff-Polymere sollen eine Ceiling-Temperatur von < 800 K, bevorzugt < 600 K und besonders bevorzugt < 500 K aufweisen. Dabei besitzen die beanspruchten Polymere folgende Ceiling-Temperaturen:

Polystyrol T_c = 583 K
 Polymethylmethacrylat (PMMA) T_c = 493 K
 Poly(ethylen)keton T_c = 423 K
 Poly(α -methylstyrol) T_c = 334 K

Polyoxymethylen (POM) $T_c = 392 \text{ K}$

Es sind jedoch auch andere Polymere geeignet, soweit sie das Ceiling-Temperatur Kriterium erfüllen und sich in PVA-Bindemittel einarbeiten lassen. Es hat sich als besonders günstig erwiesen - wie auch in den Beispielen später erläutert

5 - als polymeren Füllstoff solche mit einer Ceiling-Temperatur $< 500 \text{ K}$ einzusetzen, also insbesondere PMMA und POM.
[0025] Als Quellen der Ceiling-Temperaturen wurden folgende herangezogen:

- 1) Branderup, Immerguth, Polymer Handbook, 3. Aufl. Kapitel II, S. 316
- 2) B. Tieke, Makromolekulare Chemie - Eine Einführung, Weinheim, VCH 1997, S. 84 ff.)

10 Beispiele:

[0026] Gravurbedingungen für alle Materialien aus den Beispielen 1-5 und Vergleichsbeispiel 1:

15 CO_2 -Laser, Wellenlänge $\lambda = 10\,640 \text{ nm}$
Leistung: 130 W, Fokus: 21 μm , Rasterweiten 48-60 L/m
Laservorschub: 0,021 mm
(TrueScreen-Programm der Fa. Baasel-Scheel Grapholas.)

20 [0027] Für die Versuche wurde das Material auf Walzen mit einem Sollumfang von 40 cm aufgebracht und dieselben je nach Material mit Umfangsgeschwindigkeiten von ca. 55/110/165/220 U/min gedreht zum Lasergravieren. Für jeden Versuch wurde die Fokussierung des Laserstrahls auf die Materialoberfläche neu eingestellt.

Beispiel 1

25 [0028] Material, hergestellt aus 80 Gewichtsteilen eines teilverseiften, nachträglich polymeranalog funktionalisierten Poly(vinylacetats) (beispielsweise beschrieben in EP-A 0079514, EP-A 0224164, oder EP-A 0059988), 70 Gewichtsteilen eines Copolymeren aus Vinylalkohol und Ethylenglykol (beispielsweise beschrieben in DE 28 46 647 A1) und 90 Gewichtsteile eines teilhydrolysierten Polyvinylalkohols (KP 405 der Kuraray co. Ltd., Japan) die in einem Gemisch aus
30 150 Gewichtsteilen Wasser und 150 Gewichtsteilen n-Propanol bei einer Temperatur von 85°C gelöst und gerührt werden, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend werden als ethylenisch ungesättigte Verbindung 34 Gewichtsteile eines Polyurethanacrylats, als Initiator 3 Gewichtsteile Benzildimethylketal, als thermischer Inhibitor 0,2 Gewichtsteile des Kaliumsalzes des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins sowie als Farbstoff 0,005 Gewichtsteile Safranin T (C.I. 50240) zugegeben und bei einer Temperatur von 85°C gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.
35 Diese Lösung wird auf eine Konzentration von 40 % Feststoffanteil eingestellt und anschließend auf einen Folienträger in der Art und Weise vergossen, daß sich nach dem Trocknen eine 600 μm dicke lichtempfindliche Schicht ergibt. Dieses Material wird auf eine beschichtete PET-Folie kaschiert und die so erhaltene Schicht mit einer Gesamtdicke von 1050 μm für drei Stunden bei 60°C in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird die lichtempfindliche Schicht 20 min mit UV-Licht bestrahlt und somit vernetzt. Das vernetzte Material wird schließlich unter den genannten
40 Bedingungen mit einem CO_2 -Laser graviert.

Gravurgeschwindigkeit: 55,84 U/min

Ergebnis: s. Tabelle 1

Bewertung: Hervorragende Druckergebnisse, nachteilig allerdings die lange Gravurzeit von 120 min.

45 Beispiel 2

[0029] Material gemäß Beispiel 1, vernetzt, enthält zusätzlich 5 Gew.-% vernetzte PMMA-Kügelchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 5 μm , z.B. Agfapearl[®] x 5000 der Firma Agfa-Gevaert AG, mit einer speziellen Dispergier-Umhüllung. AgfaPearl[®] ist ein eingetragenes Warenzeichen der Agfa-Gevaert AG, Leverkusen.

Gravurgeschwindigkeit: 111,68 U/min

Ergebnis: s. Tabelle 1 und REM-Aufnahme, Abb. 1 Zwischentiefe bei Tonwert 50 % etwa 39 μm (bei 223,36 U/min etwa 18 μm)

55 Bewertung: Hervorragende Druckergebnisse, etwas höhere Gravurzeit von 60 min gegenüber konventioneller Herstellung.

Beispiel 3

[0030] Material gemäß Beispiel 1, vernetzt, enthält zusätzlich 10 Gew.-% vernetzte PMMA-Kügelchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 5 µm.

Gravurgeschwindigkeit: 223,36 U/min

Ergebnis: s. Tabelle 1 und REM-Aufnahme, Abb. 2 Zwischentiete bei Tonwert 50 % etwa 24 µm (bei 111,68 U/min etwa 45 µm)

Bewertung: Hervorragende Druckergebnisse, Herstellungszeit mit 30 min sogar wesentlich kürzer als konventionell

[0031] Die Abbildungen Abb. 1 und 2 zeigen stark vergrößerte Reliefansichten von Lasergravurplatten nach der Erfindung, die mit verschiedenen Walzengeschwindigkeiten graviert wurden.

Beispiel 3A

[0032] Ein Material gemäß Beispiel 1, vernetzt, enthält zusätzlich 10 Gew.-% unvernetzte POM-Partikel mit einer mittleren maximalen Teilehenabmessung von ca. 5 µm. Als POM-Material wurde das Ultraform N 2520 X L2 der Ultraform GmbH, Ludwigshafen, mit Leitfähigkeitsrußanteil in Granulatform verwandt. Das Granulat wurde in einer Kugelmühle feinst zermahlen und das Mahlgut anschließend bis zu einer Durchschnitts-Partikel-Größe von ca 5 µm ausgesiebt vor dem Eintrag in die vernetzbare Schicht B) des Materials. Die Gravur des fertigen Materials erfolgte mit einem Nd: YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm der Fa. Baasel-Scheel. Der Fokusbereich des IR-Strahls war auf 20 µm eingestellt.

Gravurgeschwindigkeit: 111,68 U/min

Ergebnis: s. Tabelle

Bewertung: Gute Druckergebnisse mit sehr geringer Tonwertzunahme in kurzer Herstellzeit.

Beispiel 4

[0033] Material gemäß Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß die Ansatzlösung nicht auf eine Folie kaschiert und getrocknet wurde. Vielmehr wurde mit der Lösung ein Zylinder, z.B. bestehend aus einem GFK-Kern und einem PU-Aufbau, beschichtet und der so mit einer lichtempfindlichen Schicht versehene Zylinder für drei Stunden bei 60°C in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird die lichtempfindliche Schicht 20 min mit UV-Licht bestrahlt und somit vernetzt. Das vernetzte Material wird schließlich unter den genannten Bedingungen mit einem CO₂-Laser graviert.

Ergebnis: s. Tabelle 1

Bewertung: Hervorragende Druckergebnisse, sehr kurze Herstellungszeit von 40 min.

Beispiel 5

[0034] Material hergestellt aus 55 Gewichtsteilen eines Copolymeren aus Vinylalkohol und Ethylenglykol (beispielsweise beschrieben in DE 28 46 647 A1), 8 Gewichtsteilen eines für Polyvinylalkohol geeigneten Weichmachers, z.B. Polyethylenglykol (z.B. Pluriol E 400 der BASF AG), 24 Gewichtsteilen eines Phenylglycidetheracrylats als ethylenisch ungesättigte Verbindung, 10 Gewichtsteilen vernetzte PMMA-Kügelchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 5 µm, 2 Gewichtsteilen Benzildimethylketals als Initiator, 0,2 Gewichtsteilen des Kaliumsalzes des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins als thermischer Inhibitor sowie als Farbstoff 0,005 Gewichtsteilen Safranin T (C.I. 50240), die in einem Extruder geschmolzen und als homogene Schmelze bei einer Temperatur von 145°C mittels einer geeigneten Beschichtung eine lichtempfindliche Schicht von 800 µm ergibt. Anschließend wird die lichtempfindliche Schicht 20 min mit UV-Licht bestrahlt und somit vernetzt. Das vernetzte Material wird schließlich unter den genannten Bedingungen mit einem CO₂-Laser graviert.

Ergebnis: s. Tabelle 1

Bewertung: Hervorragende Druckergebnisse, sehr kurze Herstellungszeit von 35 min.

Vergleichsbeispiel 1

[0035] Material, hergestellt aus 55 Gewichtsteilen eines Polyamids, das in einem Gemisch aus 10 Gewichtsteilen Wasser und 90 Gewichtsteilen Methanol bei einer Temperatur von 60°C gelöst und gerührt wird, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend werden als ethylenisch ungesättigte Verbindung 30 Gewichtsteile eines Bis(N-methylolacrylamido)ethylenglykolethers, als Initiator 2 Gewichtsteile Benzildimethylketal, als thermischer Inhibitor 0,2 Gewichtsteile des Kaliumsalzes des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins sowie als Farbstoff 0,01 Gewichtsteile Neozapon Schwarz zugegeben und bei einer Temperatur von 60°C gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Diese Lösung wird auf eine Konzentration von 45 % Feststoffanteil eingestellt und anschließend auf einen Folienträger in der Art und Weise vergossen, daß sich nach dem Trocknen eine 600 µm dicke lichtempfindliche Schicht ergibt. Dieses Material wird auf eine beschichtete PET-Folie kaschiert und die so erhaltene Schicht mit einer Gesamtdicke von 1050 µm für drei Stunden bei 60°C in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird die lichtempfindliche Schicht 20 min mit UV-Licht bestrahlt und somit vernetzt. Das vernetzte Material wird schließlich unter den genannten Bedingungen mit einem CO₂-Laser graviert.

Ergebnis: s. Tabelle 1

Bewertung: Material schmilzt während des Gravurvorgangs, geschmolzenes, kraterförmig aufgeworfenes Material bleibt zurück, unbrauchbares Druckergebnis

Vergleichsbeispiel 2

[0036] Material, hergestellt aus 27 Gewichtsteilen eines teilverseiften, nachträglich polymeranalog funktionalisierten Poly(vinylacetats) (beispielsweise beschrieben in EP-A 0079514, EP-A 0224164, oder EP-A 0059988) und 35 Gewichtsteile eines Copolymeren aus Vinylalkohol und Ethylenglykol (beispielsweise beschrieben in DE 28 46 647 A1), die in einem Gemisch aus Wasser/n-Propanol (70/30 Gewichtsteile) bei einer Temperatur von 85 °C gelöst und gerührt werden, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend werden als ethylenisch ungesättigte Verbindung 34 Gewichtsteile eines Polyurethanacrylats, als Initiator 3 Gewichtsteile des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins sowie als Farbstoff 0,005 Gewichtsteile Safranin T (C.I. 50240) zugegeben und bei einer Temperatur von 85°C gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Diese Lösung wird mit einem Wasser/n-Propanol-Gemisch (60/40 Gewichtsteile) auf eine Konzentration von 40 % Feststoffanteil eingestellt und anschließend auf einen Folienträger in der Art und Weise vergossen, daß sich nach dem Trocknen eine 600 µm dicke lichtempfindliche Schicht ergibt. Dieses Material wird auf eine beschichtete PET-Folie kaschiert und die so erhaltene Schicht mit einer Gesamtdicke von 1050 µm für drei Stunden bei 60°C in einem Trockenschrank getrocknet. Die lichtempfindliche Schicht wird durch ein Testnegativ in einem UV-Vakuumbelichter (Nyloprint Belichter 80 x 107) belichtet und mit Wasser ausgewaschen (Nyloprint Auswaschsystem DW 85).

Ergebnis: s. Tabelle 1 und REM-Aufnahme, Abb. 3

Bewertung: gutes Druckergebnis

[0037] Abbildung 4 zeigt im Vergleich zu einer konventionell, nach den Nylopring®-Verfahren, hergestellten Druckplatte in Abb. 3 eine lasergravierte Druckplatte gemäß der Erfindung mit denselben Kennwerten 48 L/cm Rasterweite und Tonwerten von 20 %.

[0038] NYLOPRINT® ist ein eingetragenes Warenzeichen der BASF Drucksysteme GmbH, Stuttgart.

Bsp.	Bindemittel	Füllstoff [Gew.-%]	Laserquelle	Gravurergebnis	benötigte zeit* [min]	Druckergebnis
1	PVA	0	CO ₂	++	120	++
2	PVA	5	CO ₂	++	60	++
3	PVA	10	CO ₂	++	30	++
3A	PVA	10	Nd:YAG	+	40	+
4	PVA	10	CO ₂	++	30	++
5	PVA	10	CO ₂	++	35	++
V1	PA	0	Co ₂	--	60	--
V2	PVA	0	konv.	k.G.	45	+

*gemessen an einer Testdatei im Format DIN A4

Bewertung: ++ = hervorragend; + = gut; -- = unbrauchbar

konv.: konventionelle Klischeeherstellung

k.G.: keine Gravur heißt UV Belichten, Auswaschen und Trocknen einer normalen Nyloprint-Platte.

[0039] Druckrelief-Herstellung durch Gravur-Aufzeichnung mittels Lasers

a) Ausgangsmaterial ist eine photopolymere Hochdruckplatte z.B. Nyloprint-Platte mit folgendem Aufbau:
Trägermaterial: Stahl- oder Aluminiumblech oder -folie, z.B. Polyester, die mittels Haftschrift mit der Nyloprint-Polymerschicht verbunden ist. Die Kunststoffschicht ist vollständig vernetzt.

b) Erzeugung des Druckreliefs mittels eines CO₂-Lasers mit einer Leistung bis zu 130 W. Die Steuerung der Halbtongravur erfolgt über spezielle Datenprogramme in der Lasereinheit.

Die Steuerung des Tonwertumfangs und der Punktstruktur der Nyloprint-Platten zwecks Erzielung einer optimalen Tonwertübertragung im Hochdruck und Trockenoffset erfolgt durch Abweichung der DTP-Dateien.

c) Vorteile der Lasergravur gegenüber konventioneller Nyloprint-Klischeeherstellung: Die negativen Linien und Punkte bei den hohen Tonwerten sind offen und die Zwischentiefen des Reliefs sind tiefer im Vergleich zur Datenübertragung per Film. Damit wird das Zugehen von Rasterzwischentiefen und feinen negativen Strichelementen im Druck wesentlich verringert, besonders im Trockenoffset (Letterset): Fehlstellen im Klischee wie Staubeinschlüsse und Vakuumfehler bei konventioneller Technik werden vermieden.

Ein Druckvergleichs-Diagramm ist in Abb. 5 und Raster-Elektronen-Mikroskop Reliefaufnahmen (REM) von konventionell hergestellten und lasergravierten Druckreliefs sind in den Abb. 3 und 4 enthalten. Sie zeigen im einzelnen:

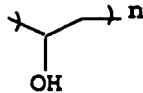
Abb. 3 zeigt stark vergrößert die Reliefoberfläche einer druckfertigen Nyloprintplatte, die durch eine Filmvorlage belichtet wurde. Abb. 4 zeigt zum Vergleich die druckfertige Reliefoberfläche einer nach derselben Filmvorlage lasergravierten Hochdruckplatte. Beim Vergleich ist festzustellen, daß die Einzelerhebungen der Lasergravurplatte kleinere, später druckende Stirnflächen haben, als die Einzelerhebungen der Nyloprintplatte. Außerdem sind die Flanken der Erhebung bei der Lasergravurplatte steiler und die Zwischentiefen auch erheblich tiefer, als bei der Nyloprintplatte. Im Druckvergleichs-Diagramm (Druckkennlinien) der Abb. 5 sind auf einer und derselben Druckmaschine die prozentualen Flächendeckungswerte und -kennlinien- FLDF der Filmvorlage und FLDD des Druckergebnisses - für die Nyloprintplatte (Abb. 3) und die Lasergravurplatte (Abb. 4) ermittelt worden. Es zeigt sich, daß bei Lasergravurplatte z.B. für einen FLDF des Films von 30 % ein FLDD des Drucks von 20 % erzielt wird, während bei der Nyloprintplatte für denselben FLDF des Films von 30 % ein FLDD des Drucks von 40 % erhalten wird. Die Druckkennlinie für die Lasergravurplatte der Abb. 4 ist also erheblich günstiger als diejenige für die Nyloprintplatte, so daß auch ein hoher Kontrastgewinn erzielt wird bei Darstellungsmöglichkeit feinerer Konturen und Helligkeit- und Farbabstufungen. Damit ergeben sich für den lasergravierten Hochdruck erhebliche Verbesserungen der Druckqualität bei geringerem Aufwand.

Damit werden auch bei indirekten Druckverfahren (Trockenoffset) wie Tuben, Becher- und Dosendruck verbesserte Tonwertübertragungslinien im mehrfarbigen Rasterdruck erhalten.

Helle Rasterpartien können mit geringerer Klischeedicke gelasert werden, so daß der spezifische Druck gegenüber Vollflächen verringert wird. Die Druckentlastung im hellen Rasteronbereich führt zu erhöhten Druckkontrast und damit zu verbesserter Tonwertwiedergabe.

Die Druckrelief-Herstellung mittels Lasers erfordert nur eine einmalige Einstellung der Druckrelief-Kenndaten an der Lasereinheit. Das Gravieren zum Relief erfordert keine Tätigkeit einer Arbeitskraft. Im Gegensatz zur konventionellen Relieferstellung ist bei jedem Prozessschritt (Belichten, Waschen, Trocknen, Nachbelichten) eine Arbeitskraft erforderlich. Lediglich das Trocknen und Nachbelichten kann durch entsprechende Gerätetechnik automatisiert werden.

Die Erfindung betrifft zusammengefaßt ein Material für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung für den Hochdruck, bestehend aus Träger, vernetzbarer Schicht, gegebenenfalls mit Deckschicht und/oder Deckfolie, wobei die Schicht mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung und einen Polymerisations-Initiator sowie wenigstens ein polymeres Bindemittel enthält, das aus Polyvinylalkohol und/oder wenigstens einem Copolymeren mit einem wesentlichen Anteil der Struktureinheit



besteht, enthält einen Füllstoff mit einer Ceiling-Temperatur kleiner als 800 K, insbesondere kleiner als 600 K, z.B. Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Poly(ethylen)keton, Polyoxymethylen oder Poly(α -methylstyrol), insbesondere mit Kugel- oder Etwa-Kugelform mit einer größten Abmessung von ca. 5-10 μm . Das Material ist für lasergravierbare Hochdruckplatten sehr geeignet.

Patentansprüche

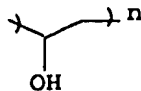
1. Material für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung, bestehend aus

- A) einem Träger
B) einer vernetzbaren Schicht
C) optional einer Deckschicht
D) optional einer Deckfolie, wobei die vernetzbare Schicht B)

B1) mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung und

B2) einen Polymerisations-Initiator enthält, sowie

B3) wenigstens ein polymeres Bindemittel enthält das aus einem Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 50 - 99 % und/oder einem oder mehreren Copolymeren besteht, die in einem spezifischen Anteil die Struktureinheit



aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß

B4) außerdem ein polymerer Füllstoff vorgesehen ist, der eine Ceiling-Temperatur kleiner als 800 K, insbesondere kleiner als 600 K aufweist.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Füllstoff vernetzt oder unvernetzt ist.
3. Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Füllstoff aus einem oder mehreren der folgenden Polymeren besteht: Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Poly(ethylen)keton, Polyoxymethylen und Poly(α -methylstyrol).
4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Füllstoff in Partikelform, insbesondere in Kugelform oder Etwa-Kugelform, wobei die größte Abmessung ca. 5-10 μm beträgt.
5. Material nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Füllstoff mit einem Gewichtsprozentanteil von 1 bis 49,9 %, insbesondere von 2 bis 25 %, vorzugsweise von 5-15 %, bezogen auf den Feststoffanteil der vernetzbaren Schicht B) verwendet wird.
6. Material nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Füllstoff eine Ceiling-Temperatur von kleiner 500 K aufweist und insbesondere aus Polymethylmethacrylat oder aus Polyoxymethylen besteht.
7. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzbare Schicht (B) vor der Gravur-Aufzeichnung photochemisch, thermisch oder mittels Elektronenstrahls vernetzt worden ist.
8. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzbare Schicht (B) mehrschichtig ausgebildet ist und mindestens eine gravierbare Material-Schicht vorgesehen ist, die, außer dem wenigstens einen polymeren Bindemittel B3), polymerer Füllstoff mit einer Ceiling-Temperatur von kleiner als 800 K, insbesondere kleiner als 600 K enthält.
9. Material nach Anspruch 1 und einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Zusatzstoffe, wie z.B. Farbstoffe, Stabilisatoren oder Weichmacher eingearbeitet sind.
10. Material nach Anspruch 1 und einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die kohärente elektromagnetische Strahlung Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines CO₂-Lasers ist.
11. Material nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch vorvernetzte Polymerkügelchen aus PMMA als Füllstoff mit einem mittleren Durchmesser von ca. 5 μm .
12. Material nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch unvernetzte Polymer-Partikel aus POM als Füllstoff, mit einer mittleren größten Abmessung von ca. 5 μm .
13. Druckplatte mit einem Material gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, und einer Lasergravur, hergestellt mittels eines CO₂-Lasers der Wellenlänge 10 640 nm und einer Leistung von über 100 W bei einem Fokus-Durchmesser von ca. 15 μm , dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Halbton-Gravur der Druckplatte die Zwischentiefen zwischen ca. 15 und ca. 50 μm , insbesondere im Bereich von etwa 24 bis ca 45 μm liegen.
14. Druckplatte mit einem Material gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-3 und 5 bis 10 und 12 sowie gemäß Anspruch 4 oder 11 oder 12, gekennzeichnet durch einen Füllstoff, der als Partikel und/oder Kügelchen in der vernetzten Schicht B) enthalten ist.

Abb. 1

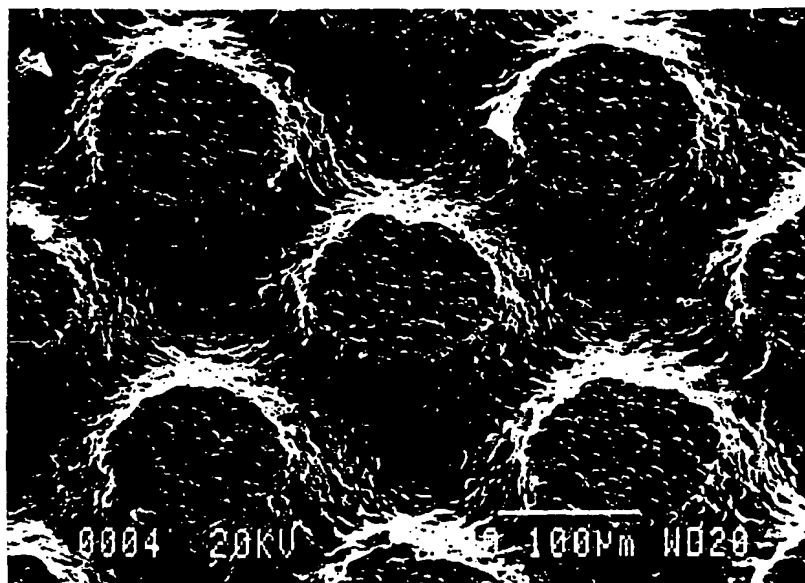


Abb. 2

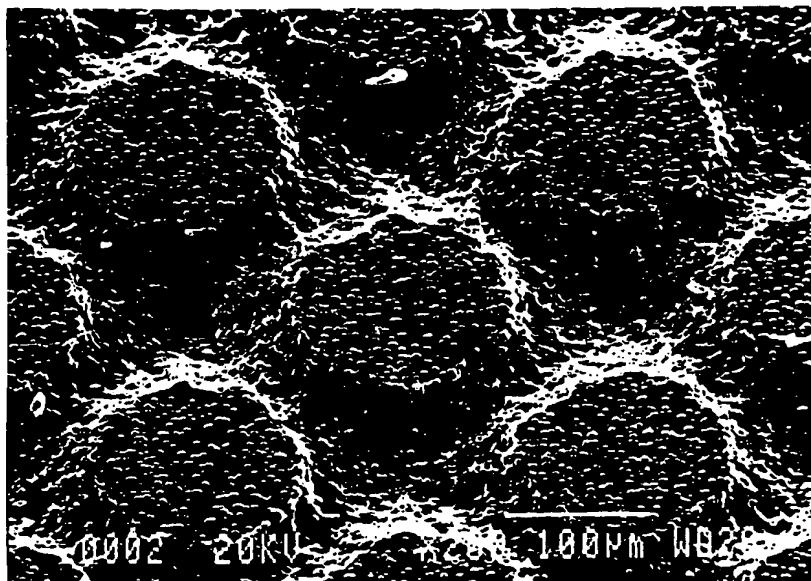


Abb. 3

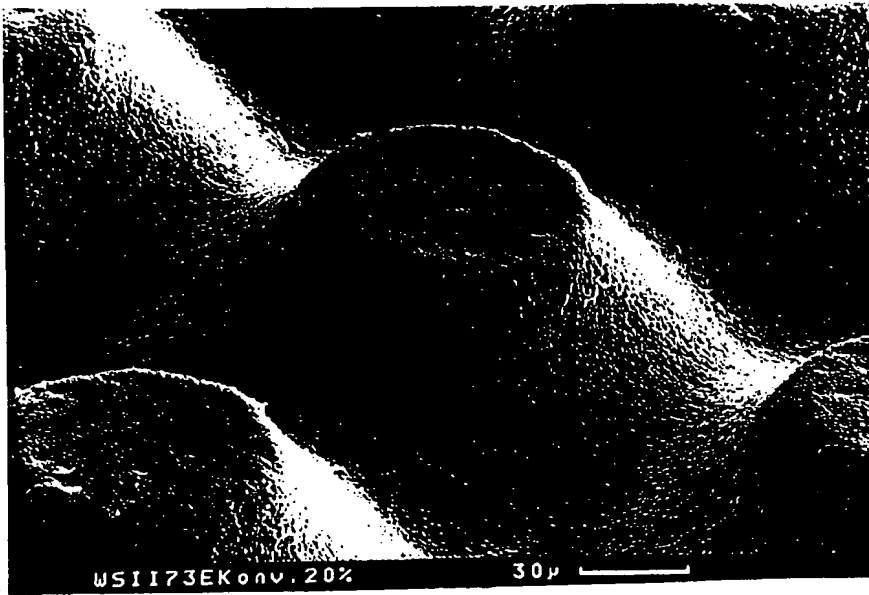
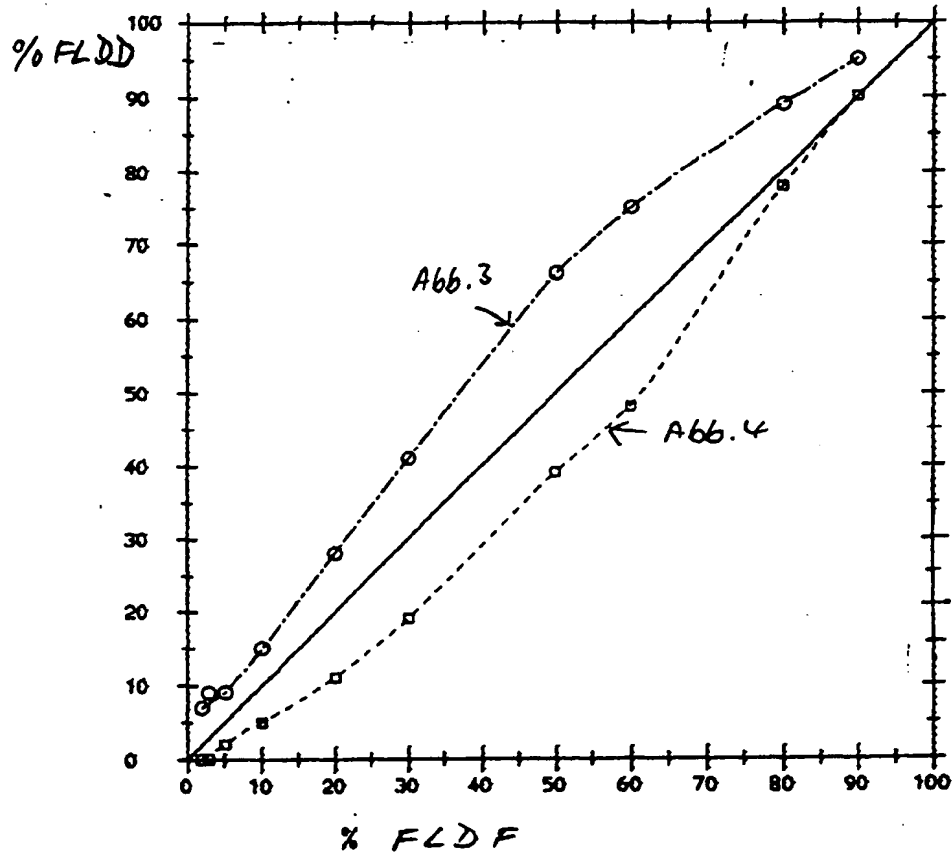
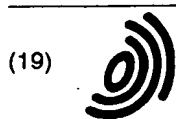


Abb. 4



Abb. 5





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 982 124 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
26.09.2001 Patentblatt 2001/39

(51) Int Cl.7: **B41C 1/10, B41C 1/05,**
B41N 1/12

(43) Veröffentlichungstag A2:
01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(21) Anmeldenummer: 99116468.2

(22) Anmeldetag: 21.08.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 24.08.1998 DE 19838315

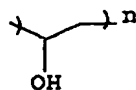
(71) Anmelder: **BASF Drucksysteme GmbH**
70469 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:
• **Telser, Thomas, Dr.**
69469 Weinheim (DE)
• **Stebani, Uwe, Dr.**
67592 Flörsheim-Dalsheim (DE)
• **Sandig, Hartmut, Dr.**
67227 Frankenthal (DE)
• **Tenslerowski, Klaus-Dieter**
70469 Stuttgart-Feuerbach (DE)

(54) **Material für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung und Druckplatte damit**

(57) Ein Material für die Gravur-Aufzeichnung mittels kohärenter elektromagnetischer Strahlung für den Hochdruck, bestehend aus Träger, vernetzbarer Schicht, gegebenenfalls mit Deckschicht und/oder Deckfolie, wobei die Schicht mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung, einen Polymerisations-Initiator sowie wenigstens ein polymeres Bindemittel enthält, das aus Polyvinylalkohol und/oder wenigstens einem Copolymeren mit einem wesentlichen Anteil der Struktureinheit

besteht, enthält einen Füllstoff mit einer Ceiling-Temperatur kleiner als 800 K, insbesondere kleiner als 600 K, z.B. Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Poly(ethylen)keton, Polyoxymethylen oder Poly(α -methylstyrol), insbesondere mit Kugel- oder Etwa-Kugelform mit einer größten Abmessung von ca. 5-10 μm . Das Material ist für lasergravierbare Hochdruckplatten sehr geeignet.



EP 0 982 124 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 6468

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199438 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1994-305696 XP002173139 & JP 06 230568 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO), 19. August 1994 (1994-08-19) * Zusammenfassung *	1-14	B41C1/10 B41C1/05 B41N1/12
A	EP 0 773 112 A (AGFA GEVAERT NV) 14. Mai 1997 (1997-05-14) * Ansprüche *		
D, A	WO 93 23252 A (DU PONT) 25. November 1993 (1993-11-25)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B41C B41N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenor DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26. Juli 2001	Prüfer Philosoph, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.82) (P4C23)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 6468

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-07-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 6230568	A	19-08-1994	KEINE	
EP 0773112	A	14-05-1997	DE 69613078 D	05-07-2001
			JP 2894550 B	24-05-1999
			JP 9171250 A	30-06-1997
WO 9323252	A	25-11-1993	US 5798202 A	25-08-1998
			CA 2135049 A,C	25-11-1993
			DE 69301240 D	15-02-1996
			DE 69301240 T	04-07-1996
			EP 0640043 A	01-03-1995
			JP 2846954 B	13-01-1999
			JP 7506780 T	27-07-1995

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82